

## Problemes tema 5

**5.1** Volem introduir  $\text{CO(g)}$  a 10 at. i vapor d'aigua a 5 at. de pressió en un reactor a 700 °C i extreure  $\text{CO}_2(\text{g})$  i  $\text{H}_2(\text{g})$  a pressions parcials de 1.5 at. És possible des del punt de vista termodinàmic? Supposeu comportament de gas ideal. Dades: La constant d'equilibri a 700 °C per a la reacció  $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$  és  $K_p = 0.71$ .

**Solució.**  $\Delta G = -5.34 \text{ cal} < 0$ , per tant, és possible des del punt de vista termodinàmic.

**5.2.** Per a la reacció en fase gasosa ideal  $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O(g)}$  a 600K, hi ha les següents variacions de magnituds termodinàmiques,  $\Delta_r H^0 = -69342.3 \text{ cal}$ ;  $\Delta_r S^0 = -91.9 \text{ cal/K}$ . Calculeu:

- $K_p$  per a aquesta reacció a 800 K (suposeu que  $\Delta_r H^0$  és constant entre 600 i 800 K).
- Si en un recipient s'introdueix una mescla que conté 1 mol d' $\text{H}_2\text{O(g)}$ , 0.5 mols d' $\text{H}_2(\text{g})$  i 0.3 mols d' $\text{O}_2(\text{g})$  a 800 K i una pressió constant de 5 atmosferes, determineu (mitjançant el càlcul de  $\Delta_r G$ ) quin és el sentit espontani de la reacció. Calculeu també les pressions parcials d'equilibri d' $\text{H}_2(\text{g})$  i d' $\text{O}_2(\text{g})$ .

**Solució.** a) 0.0722, b) Desplaçament a l'esquerra. Les pressions parcials de:  $2\text{H}_2\text{O(g)}$ ,  $\text{H}_2(\text{g})$  y  $\text{O}_2(\text{g})$  són, 0.8677, 2.6761, 1.4562 at., respectivament.

**5.3.** Un mètode per a la producció d'àcid cianhídric (HCN) consisteix en la nitrogenació de l'acetilè ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) d'acord amb l'equació:  $\text{N}_2(\text{g}) + \text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HCN(g)}$ .

Al reactor entra un corrent equimolecular de  $\text{N}_2(\text{g})$  i  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ . La temperatura de reacció és constant (700 K). La pressió del reactor es manté a 200 atmosferes. Calculeu la fracció molar d'equilibri de l'HCN(g) en el corrent gasós de sortida.

| Dades                            | $\phi_i^*$ | $C_p \text{ (cal/mol K)}$ | $\Delta_f G_{298}^0 \text{ (cal/mol)}$ | $\Delta_f H_{298}^0 \text{ (cal/mol)}$ |
|----------------------------------|------------|---------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|
| $\text{N}_2(\text{g})$           | 1.25       | 6.6                       | 0                                      | 0                                      |
| $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ | 0.86       | 12.15                     | 40700                                  | 44230                                  |
| $\text{HCN(g)}$                  | 0.32       | 6.1                       | 27700                                  | 30700                                  |

**Solució.** 0.034.

**5.4** La taula següent recull la massa molecular mitjana  $M$  de l'equilibri d'una mescla de  $\text{NO}_2$  i  $\text{N}_2\text{O}_4$  a una pressió total de 1.013 at. i tres temperatures diferents:

|                       |       |      |       |
|-----------------------|-------|------|-------|
| $t(^{\circ}\text{C})$ | 25    | 45   | 65    |
| $M(\text{g/mol})$     | 77.64 | 66.8 | 56.51 |

- Calculeu el grau de dissociació del  $\text{N}_2\text{O}_4$  i la constant d'equilibri a cadascuna de les tres temperatures.
  - Representeu  $\text{Log}[K_p]$  vs.  $1/T$  i calculeu el valor mitjà de  $\Delta_r H^0$  per a la dissociació del  $\text{N}_2\text{O}_4$ .
  - Calculeu la constant d'equilibri a 35°C.
  - Calculeu el grau de dissociació del  $\text{N}_2\text{O}_4$  a 35 °C quan la pressió total és de 0.5 bars.
- Nota.** Se suposa comportament de gas ideal.

**Solució.** b) 14567.9 cal, c) 0.3106, d) 0.367

**5.5** Obteniu una expressió per a l'entalpia lliure molar del butà en funció del grau d'avanç de la reacció a 1000 K i 1 at. de pressió, tenint en compte que el butà és una mescla d'isòmers n-butà i iso-butà. Calculeu  $G$  per a graus d'avanç de la reacció  $n\_butà(\text{g}) \leftrightarrow iso\_butà(\text{g})$  amb valors  $\xi = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$  i 0.8. Representeu  $G$  davant el grau d'avanç i comproveu que el mínim d'aquesta representació correspon al valor del grau d'avanç d'equilibri.

Dades. A 1000 K,  $\mu^0(n\_butà) = 270 \text{ J/mol}$  i  $\mu^0(iso\_butà) = 276.6 \text{ J/mol}$ .

**Nota.** Aquest problema és convenient fer-lo amb el Mathematica.

5.6 Indiqueu qualitativament l'efecte d'un creixement considerable de la pressió (per exemple 500 at.) sobre l'equilibri gasós  $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$  a 600 °C i 1 at.

| Dades             | $\text{CO}_2\text{(g)}$ | $\text{H}_2\text{(g)}$ | $\text{CO(g)}$ | $\text{H}_2\text{O(g)}$ |
|-------------------|-------------------------|------------------------|----------------|-------------------------|
| $T_c(\text{K})$   | 304                     | 33.2                   | 134            | 647                     |
| $P_c(\text{atm})$ | 72.9                    | 12.8                   | 34.6           | 218                     |

Nota. Per a  $\text{H}_2\text{(g)}$ :  $T_r = T/(T_c + 8)$   $P_r = P/(P_c + 8)$

Solució. Un creixement de P des d'1 a 500 at., desplaça l'equilibri cap a l'esquerra.

5.7 Per a la fabricació de formaldehid es fa reaccionar una barreja d'aire amb vapor de metanol sobre un catalitzador de plata. En aquest procés la plata perd lentament el llustre metàl·lic i es desintegra parcialment. Utilitzant les dades següents, determineu si això pot ser degut (des d'un punt de vista termodinàmic) a la formació d'òxid de plata.

Dades:  $T = 550\text{ °C}$ . Pressió aire: 1 at.

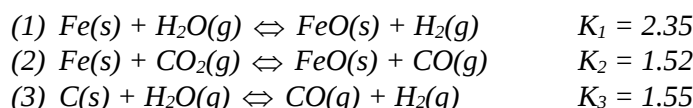
$\Delta H_{f,\text{Ag}_2\text{O}}^\circ = -2590\text{ cal/mol}$  (a 25°C).  $\Delta H_{f,\text{Ag}_2\text{O}}^\circ = -7310\text{ cal/mol}$  (a 25 °C).

$C_p(\text{Ag}) = 6.4\text{ cal/mol K}$ ,  $C_p(\text{Ag}_2\text{O}) = 15.7\text{ cal/mol K}$  i  $C_p(\text{O}_2) = 7.5\text{ cal/mol K}$ .

Ajuda. Es tracta de veure si el procés  $2\text{Ag(s)} + 0.5\text{ O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O(s)}$  és espontani. La pressió parcial de l'oxigen serà l'existent a l'aire (pressió total 1 atmosfera).

Solució.  $\Delta G = 7266\text{ cal} > 0$ , per tant el procés suggerit no pot ser espontani.

5.8 Se tenen, a 973 K, els valors de las constants de equilibri següents:



Fent ús del concepte d'entalpia lliure i suposant comportament de gas ideal contesteu:

a) Podrà una mescla en proporcions equimoleculars de vapor d'aigua i hidrogen a 1 at. de pressió total, produir  $\text{FeO(s)}$  a partir del  $\text{Fe(s)}$  a 973 K? Quin serà l'efecte de fer créixer la pressió?

b) Tendirà a dipositar  $\text{C(s)}$  a 973K una mescla de composició: 12% molar de  $\text{CO(g)}$ , 9% molar de  $\text{CO}_2\text{(g)}$  i 79% molar d'un gas inert a una pressió total d'1 atm? Per sobre o per sota de quina pressió això serà espontani, des del punt de vista termodinàmic?

Solució. a) La reacció (1) resulta espontània en el sentit que està escrita. Un creixement de P no fa cap efecte. b) Es formarà  $\text{C(s)}$  si  $P > 6.27\text{ at.}$

5.9 Considereu la reacció  $3\text{H}_2\text{(g)} + \text{CO}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH(g)} + \text{H}_2\text{O(g)}$  de formació de metanol Se demana que:

a) Calculeu  $K_p$  a 400 atm i 700 K suposant comportament ideal para la fase gas.

b) Calculeu  $K_p$  en las mateixes condicions que abans però assumint comportament real para la fase gas.

c) Si a 400 atm i 700 K se mesclen 100 mols de cadascun dels quatre components, Quin és el sentit espontani de la reacció, sota la hipòtesi de comportament real?

| Dades                     | $\Delta H_{f,298}^\circ(\text{cal/mol})$ | $S_{298}^\circ(\text{cal/molK})$ | $C_p^\circ(\text{cal/molK})$ | $\phi_i^\bullet$ |
|---------------------------|------------------------------------------|----------------------------------|------------------------------|------------------|
| $\text{H}_2\text{(g)}$    | 0                                        | 31.24                            | 6.88                         | 1.12             |
| $\text{CO}_2\text{(g)}$   | -94046                                   | 51.1                             | 8.87                         | 0.98             |
| $\text{CH}_3\text{OH(g)}$ | -48039                                   | 57.34                            | 10.54                        | 0.66             |
| $\text{H}_2\text{O(g)}$   | -57790                                   | 45.12                            | 8.03                         | 0.60             |

Solució. a)  $6.7 \cdot 10^{-7}$ , b)  $2.3 \cdot 10^{-6}$ , c) sentit reacció cap a l'esquerra.

**5.10** La F.E.M. d'una pila  $\text{Zn}|\text{ZnCl}_2(m)-\text{AgCl}(s),\text{Ag}$  (en una mateixa dissolució de  $\text{ZnCl}_2$  se submergeix un elèctrode de Zn i un altre de Ag. Hi ha  $\text{AgCl}$  precipitat) per a diverses concentracions molals ( $m$ ) de  $\text{ZnCl}_2$ , a 298K venen recollides en la taula següent (G. Scatchard and R.F. Teft, J.Am.Chem.Soc. 54 (1930) 2272):

| $m$      | E (volts) | $m$     | E (volts) |
|----------|-----------|---------|-----------|
| 0,002941 | 1,1983    | 0,04242 | 1,10897   |
| 0,007814 | 1,16502   | 0,09048 | 1,08435   |
| 0,01236  | 1,14951   | 0,2211  | 1,05559   |
| 0,02144  | 1,13101   | 0,4499  | 1,03279   |

Determineu el potencial de la pila en l'estat de referència  $\Delta E^0 = E_{\text{AgCl/Ag}}^0 - E_{\text{ZnCl}_2/\text{Zn}}^0$  fent ús del Mathemàtica o el full de càlcul. Considereu primer que els coeficients d'activitats segueixen la llei límit de Debye-Hückel. Tot seguit useu la llei estesa i compareu els resultats.

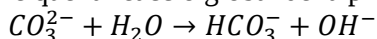
**5.10b** Considereu la concentració més diluïda del problema 5.10 ( $m=0,002941$ ,  $E=1,1983\text{v}$ ). Calculeu  $\Delta E^0$  a partir d'aquesta dada amb  $\text{Log } \gamma_a = \frac{a\sqrt{I}}{1+b\sqrt{I}} z_i^2$ . Considereu comportament ideal ( $a = b = 0$ ), llei límit de Debye-Hückel ( $a = -0.509, b = 0$ ) i llei estesa ( $a = -0.509, b = 0.328$ ).

Una determinació acurada dels potencials d'elèctrode indica que, a 298K,  $E_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}}^0 = -0.76\text{v}$  i  $E_{\text{AgCl/Ag}}^0 = 0.2223 - 0.05916 \text{Log } a_{\text{Cl}^-}$ . Determineu els errors en el càlcul en cada cas.

**5.11** A partir de les entalpies lliures de formació de Gibbs a 298K i 1 at. dels ions  $\text{CO}_3^{2-}(aq)$  i  $\text{HCO}_3^-(aq)$  que són  $-527.81 \text{ kJ/mol}$  i  $-586.77 \text{ kJ/mol}$ , respectivament, calculeu el potencial standard de la semi-pila  $\text{HCO}_3^-|\text{CO}_3^{2-}, \text{H}_2$  (la reacció és:  $\text{CO}_3^{2-} + \frac{1}{2}\text{H}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^- + 1e^-$ ).

La connectem a una semi-pila d'hidrogen que fa de càtode:  $\text{H}^+(aq)|\text{H}_2$  (la reacció d'aquesta és:  $\text{H}^+(aq) + 1e^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2$ ). Calculeu el potencial de la pila a pH=0 (condicions standard) i pH=7. Considereu comportament ideal i que la pressió d'hidrogen és 1at.

Si sumeu les semireaccions veureu que la reacció global de la pila és:



que sembla una reacció àcid-base... Podríeu indicar qui és oxidant i qui és reductor en aquesta pila  $\text{HCO}_3^-|\text{CO}_3^{2-}, \text{H}_2||\text{H}_2\text{O}|\text{OH}^-, \text{H}_2$ ?

**Solució:**  $E_{\text{HCO}_3^-|\text{CO}_3^{2-}, \text{H}_2}^0 = -0.61 \text{ volts}$ . A pH=0,  $\Delta E^0 = -0.61\text{v}$ . A pH=7  $\Delta E = -0.197\text{v}$ .

**5.12** El potencial de la pila  $\text{AgCl}_{aq}/\text{Ag}(s)||\text{BCl}_{2,aq}/\text{B}(s)$  a  $T = 298\text{K}$ ,  $P = 1 \text{ at.}$  corresponent a la reacció:  $2 \text{AgCl}_{aq} + \text{B}(s) \leftrightarrow 2 \text{Ag}(s) + \text{BCl}_{2,aq}$  és  $E = -0.05 \text{ v.}$  quan les concentracions en les semi-piles són  $(\text{AgCl}) = 10^{-2}\text{M}$  i  $(\text{BCl}_2) = 10^{-3}\text{M}$ . (a) Calculeu la constant d'equilibri  $K_a$  a 298K d'aquesta reacció. (b) Calculeu el potencial  $E$  de la pila si afegim en cada semipila  $\text{KNO}_3$  (que és un electròlit inert, i.e. que no intervé en la reacció redox) fins una concentració 1 molal.

Dades: llei de Debye-Hückel:  $\text{Log } \gamma_a = -\frac{0.509 z_i^2 \sqrt{I}}{1+0.328 \sqrt{I}}$  amb  $I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$ ;  $\text{Ln } x = 2.3 \text{ Log } x$ .

**Solució:**  $K_a = 0.195$ ;  $E = -0.028 \text{ v.}$